

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-198168

(43)Date of publication of application : 17.07.1992

(51)Int.Cl.

C07D209/44

C07D209/58

C07D209/62

C07D209/96

C07D487/04

C07D487/14

C07D491/056

C07D495/04

(21)Application number : 02-328293

(71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 28.11.1990

(72)Inventor : MARUYAMA KAZUHIRO
ONO NOBORU

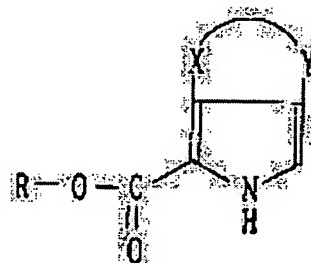
(54) POLYCYCLIC PYRROLE COMPOUND AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: The compound of formula I (the ring containing X and Y is condensed by ortho-condensation to the 3- and 4-sites of pyrrole ring which may contain hetero atoms selected from O, S and N in the ring; R is lower alkyl).

USE: Raw material for porphyrin compounds useful as an electronic material such as organic photo-sensitive material and catalyst for redox reaction and raw material for various other compounds.

PREPARATION: The compound of formula I can be produced by reacting a compound of formula II (the ring containing X and Y is unsaturated ring which may contain hetero atoms selected from O, S and N in the ring) with a compound of formula $\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{R}$ in a solvent (e.g. THF) in the presence of a base (e.g. diazabicycloundecene) at a temperature between 0°C and the boiling point of the solvent.



⑫ 公開特許公報(A) 平4-198168

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月17日

C 07 D 209/44
209/58
209/62
209/96
487/04
487/14
491/056
495/04

1 4 0

1 0 3

7252-4C
7252-4C
7252-4C
7252-4C
7019-4C
7019-4C
7019-4C
8415-4C

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 多環ピロール化合物およびその製造方法

⑯ 特 願 平2-328293

⑰ 出 願 平2(1990)11月28日

⑱ 発 明 者 丸 山 和 博 京都府京都市左京区静海市原町910番地の53

⑲ 発 明 者 小 野 昇 愛媛県松山市東長戸4丁目3-1 愛媛大学東長戸宿舍
313

⑳ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 横山 吉美 外1名

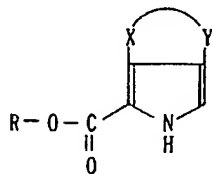
明 細 書

1. 発明の名称

多環ピロール化合物およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I)



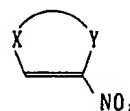
(I)

(式中、 X Y はその環中に酸素原子、硫黄

原子及び窒素原子から選ばれるヘテロ原子を含んでいてもよいピロール環の3位、4位でオルソ縮合している環を、

Rは低級アルキル基を示す。) で表わされる化合物。

(2) 一般式(II)



(II)

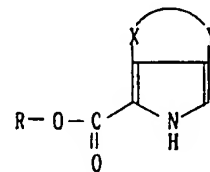
(式中、 X Y はその環中に酸素原子、硫黄

原子及び窒素原子から選ばれるヘテロ原子を含んでいてもよい不飽和環を示す。) で表わされる化合物と、一般式(III)



(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)

で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする一般式(I)



(I)

(式中、 X Y 及びRは前記と同じ意味を示

す。)で表わされる化合物の製造方法。

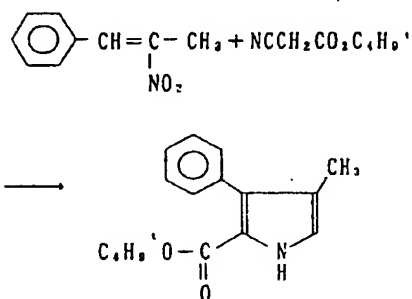
3. 発明の詳細な説明


(産業上の利用分野)

本発明は電子材料等で注目されているポルフィリン化合物をはじめ種々の化合物の原料となる多環ピロール化合物及びその製造方法に関する。

(従来の技術)

ニトロ化合物とイソニトリル化合物とを反応させてピロール類を製造する方法としては下記のもの知られているが、本発明の環状ニトロ化合物を用いたものは全く知られていなかった。





(式中、 はその環中に酸素原子、硫黄

原子及び窒素原子から選ばれるヘテロ原子を含んでいてもよい不飽和環を示す。)で表わされる化合物と、一般式 (III)

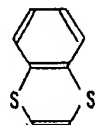


(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)

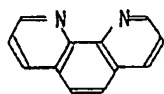
で表わされる化合物とを有機溶媒中、塩基の存在下に反応させる。 で表わされる不飽和

環としてはナフタレン、アラトンセン、アセナフチレン等の多環芳香環、 等

の含酸素複素環、



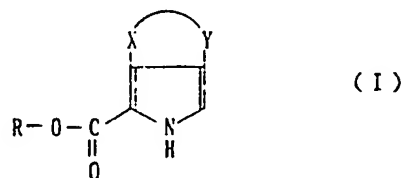
等の含硫黄複素環、




等の含窒素複素環、あ

(課題を解決するための手段)

本発明は、一般式 (I)



(式中、 はその環中に酸素原子、硫黄原子及び窒素原子から選ばれるヘテロ原子を含んでいてもよいピロール環の3位、4位でオルソ縮合している環を、

Rは低級アルキル基を示す。)で表わされる化合物及びその製造方法である。

本発明化合物を製造するには一般式 (II)



るいは酸素原子、硫黄原子、窒素原子を2種あるいは3種含んだ複素環等あらゆる環が適応できる。またこれらの環はアルキル基、オキシ基、フェニル基等で置換されていてもよい。

有機溶媒としてはテトラヒドロフラン (THF)、酢酸エチル等の溶媒が使用できる。

塩基としては水酸化ナトリウム、ジアザビスクロウンデセン (DBU)、1-ブトキシカリ等の無機及び有機の塩基が使用できる。反応は0℃から用いる溶媒の沸点までの温度、好ましくは室温付近で30分から10数時間行なわれる。

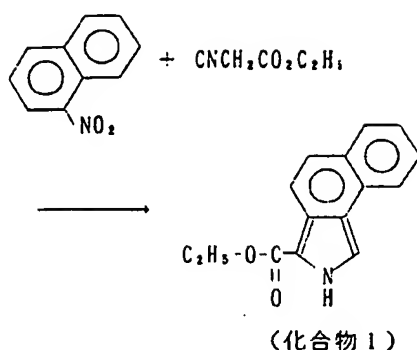
反応終了後は通常の後処理を行うことにより目的物を得ることができる。

本発明化合物の構造はIR、NMR、MASS、元素分析等により決定した。

(実施例)

次に実施例を挙げ本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1



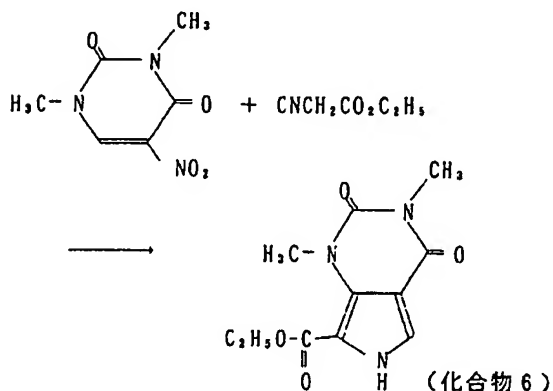
α -ニトロナフタレン 1.505 g とイソシアノ酢酸エチル 1 ml を THF 40 ml に溶解し、室温で攪拌しながら DBU 1.606 g - THF 10 ml 溶液を加え、室温で 16 時間反応させた。反応終了後、水を加え、塩を溶解した後、酢酸エチルで抽出した。有機層をあつめ、無水 Na_2SO_4 で乾燥後、溶媒を留去し、得られた結晶をカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物 1 を 0.3 g 得た。
m. p. 171 ~ 173 °C

ルを加え、0.1 N HCl 溶液で数回洗浄した後、水でさらに洗浄し、無水 Na_2SO_4 で乾燥後、溶媒を留去した。得られた結晶をカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物 2 を 0.645 g 得た。m. p. 143 ~ 145 °C

MS 263

NMR (CDCl₃): 1.45(t, 3H), 4.40(q, 2H), 7.20(d, 1H), 7.52(m, 1H), 7.60(m, 1H), 7.62(d, 1H), 7.70(d, 1H), 7.78(d, 1H), 8.20(d, 1H), 9.0(s, 1H)

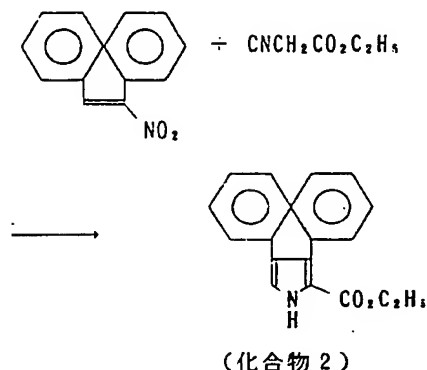
実施例 3



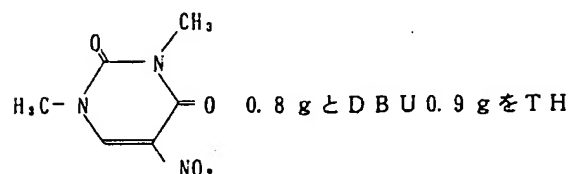
MS 239

NMR (CDCl₃): 1.52(t, 3H), 4.45(q, 2H), 7.46(d, 1H), 7.55(m, 2H), 7.82(d, 1H), 7.85(d, 1H), 8.05(d, 1H), 8.12(d, 1H), 10.00(s, 1H)

実施例 2



1-ニトロアセナフチレン 0.527 g とイソシアノ酢酸エチル 0.35 ml を 40 ml の THF に溶解し、室温で攪拌しながら DBU 0.518 g - THF 10 ml 溶液を滴下した。滴下終了後、同温度で 16 時間反応させた。反応終了後、酢酸エチ



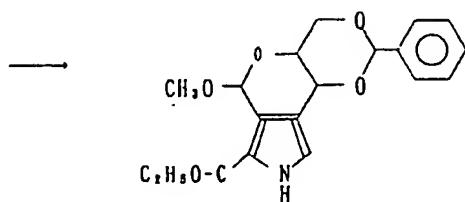
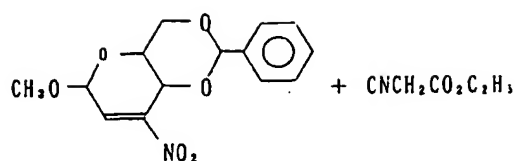
10 ml に溶解し、これにイソシアノ酢酸エチル 0.51 g を滴下した。滴下終了後、室温で 8 時間反応させた。反応終了後、水を加え、塩を溶解させた後、酢酸エチルで抽出した。有機層をあつめ、無水 Na_2SO_4 で乾燥させた後、溶媒を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物 6 を 0.95 g 得た。

m. p. 221 ~ 223 °C

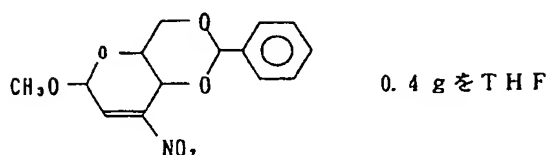
MS 251

NMR (CDCl₃): 1.39(t, 3H), 3.41(s, 3H), 3.87(s, 3H), 4.36(q, 2H), 7.55(d, 1H), 9.52(s, 1H)

実施例 4



(化合物 12)



0.4 g を T H F

10 ml に溶解し、DBU 0.5 g を加えた。これにイソシアノ酸エチル 0.18 ml を添加し、12 時間攪拌した。反応終了後、水を加え塩を溶解させた後、塩化メチレンで抽出した。有機層を無水

Na₂SO₄ で乾燥させた後、溶媒を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物 12 を 0.13 g 得た。

m. p. 212 ~ 215 °C

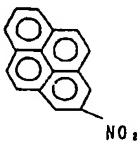
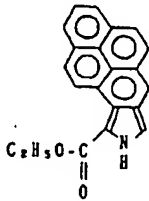
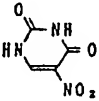
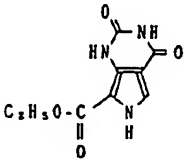
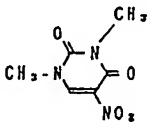
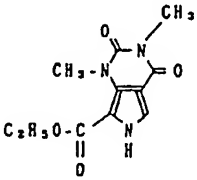
MS 358

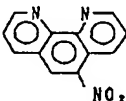
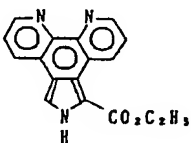
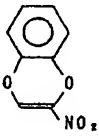
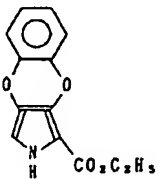
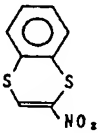
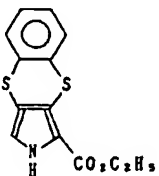
NMR (CDCl₃) : 1.37(t, 3H), 3.61(s, 3H), 4.01(d, 1H), 4.34(q, 2H), 4.42(d, d, 2H), 5.71(s, 1H), 4.82(d, 1H), 5.98(s, 1H), 7.01(d, 1H), 7.41(d, d, 5H), 9.14(s, 1H)


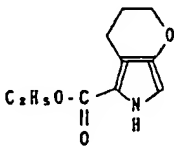
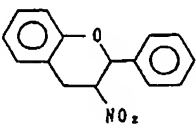
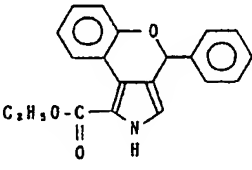
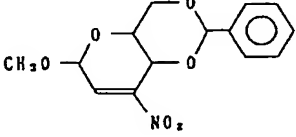
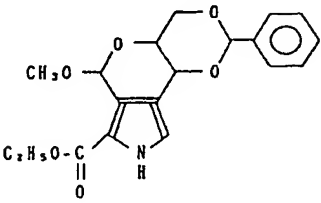
上記実施例を含め本発明化合物の代表例を第 1 表に示す。

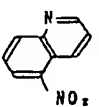
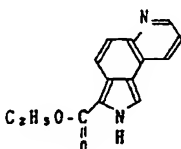
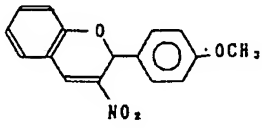
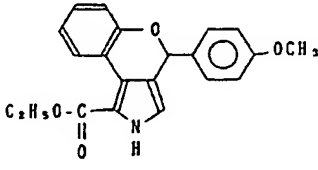
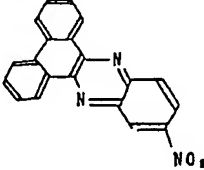
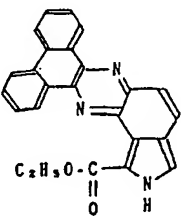
第 1 表

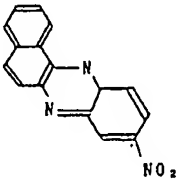
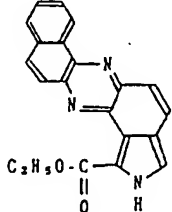
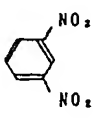
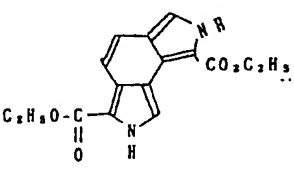

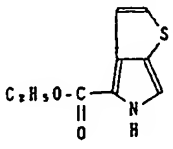
化合物 番号	原 料 化 合 物		本 発 明 化 合 物	物理恒数 () m. p. °C
	一般式 (Ⅱ)	一般式 (Ⅲ)		
1		<chem>CNCH2CO2C2H5</chem>		(171 ~ 173)
2		"		(143 ~ 145)
3		"		(135 ~ 137)

化合物 番 号	原 料 化 合 物		本 発 明 化 合 物	物理恒数 () m.p. °C
	一般式 (Ⅱ)	一般式 (Ⅲ)		
4		$\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$		
5		"		250 °C 以上
6		"		(221 ~ 223)

化合物 番 号	原 料 化 合 物		本 発 明 化 合 物	物理恒数 () m.p. °C
	一般式 (Ⅱ)	一般式 (Ⅲ)		
7		"		250 °C 以上
8		"		
9		"		

化合物 番 号	原 料 化 合 物		本 発 明 化 合 物	物理恒数 () m.p. °C
	一般式 (Ⅱ)	一般式 (Ⅲ)		
10		$CNCH_2CO_2C_2H_5$		
11		"		(59 ~ 61)
12		"		(212 ~ 215)

化合物 番 号	原 料 化 合 物		本 発 明 化 合 物	物理恒数 () m.p. °C
	一般式 (Ⅱ)	一般式 (Ⅲ)		
13		$NCCH_2CO_2C_2H_5$		(166 ~ 169)
14		"		(147 ~ 149)
15		"		250 °C 以上

化合物 番 号	原 料 化 合 物		本 発 明 化 合 物	物理恒数 () m.p. °C
	一般式 (Ⅱ)	一般式 (Ⅲ)		
16		$\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$		(250)
17		"		(234~236)
18		"		oil

(発明の効果)

本発明化合物は有機系感光体等の電子材料や酸化還元反応の触媒として重要なポルフィリン化合物をはじめ種々の原料となりうる。また、本発明の製造方法はほとんどの環状化合物に適用できるため、多環ピロール化合物の優れた製造方法である。

手 続 補 正 書

平成 3 年 1 月 7 日

特許庁長官 植松 敏 殿

1. 事件の表示

平成 2 年特許願第 3 2 8 2 9 3 号

2. 発明の名称

多環ピロール化合物およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号

(4 3 0) 日本曹達株式会社

代表者 折 田 道 夫

4. 代 理 人

〒100 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号

日本曹達株式会社内

電話 (3 2 7 9) 6 9 0 1

(7 1 2 5) 横 山 吉 美

同 所

(9 6 4 8) 東 海 裕 作

5. 補正の対象

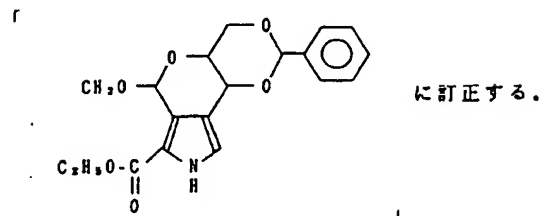
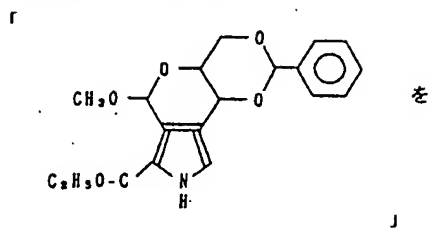
(1) 発明の詳細な説明の欄

方式
番立

出 願 人 日本曹達株式会社
代 理 人 横 山 吉 美
同 東 海 裕 作

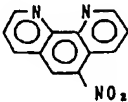
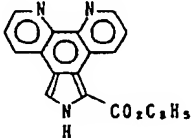
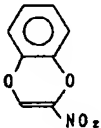
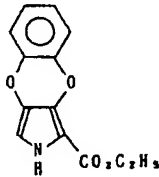
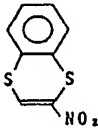
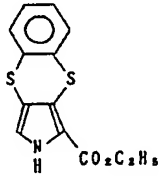
6. 補正の内容


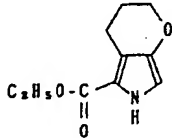
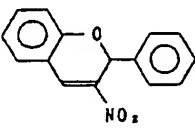
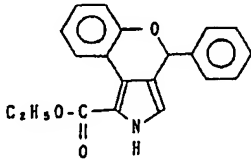
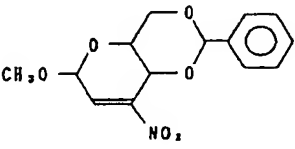
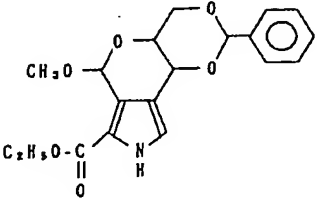
(1) 明細書 11 頁実施例 4 中の化合物 12 の構造式



(2) 明細書 14 頁、15 頁、16 頁を以下のとおりに訂正する。

化合物 番 号	原 料 化 合 物		本 発 明 化 合 物	物理恒数 () m.p. °C
	一般式 (Ⅱ)	一般式 (Ⅲ)		
4		CNCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅		
5		"		250 °C 以上
6		"		(221 ~ 223)

化合物 番 号	原 料 化 合 物		本 発 明 化 合 物	物理恒数 () m.p. °C
	一般式 (Ⅱ)	一般式 (Ⅲ)		
7		"		250 °C 以上
8		"		
9		"		

化合物 番 号	原 料 化 合 物		本 発 明 化 合 物	物理恒数 () m.p. °C
	一般式 (Ⅱ)	一般式 (Ⅲ)		
10		CNCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅		
11		"		(59 ~ 61)
12		"		(212 ~ 215)